### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-240670

(43)Date of publication of application: 04.09.2001

(51)Int.CI.

C08G 73/10 C08G 59/20 C08G 59/42 C08G 77/455 C08G 81/00 C08L 79/08 // C09D179/08 C09J179/08

(21)Application number : 2000-055552

(71)Applicant: ARAKAWA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

01.03.2000

(72)Inventor: AIDA HIDEKI

TONO TETSUJI

## (54) SILANE MODIFIED POLYAMIDE-IMIDE RESIN, ITS RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING THE RESIN

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a silane modified polyamide-imide resin capable of providing a cured material maintaining flexibility and extensibility being essential performances of polyamide-imide resin and yet much improved mechanical strength and heat resistance and its resin composition and to provide a method for producing the resin.

SOLUTION: This silane modified polyamide-imide resin is characterized by subjecting a polyamide-imide resin (1) containing a carboxy group and/or an acid anhydride group at a molecular end and a glycidyl ether group- containing alkoxysilane partial condensate (2) obtained by a dealcoholization reaction between a glycidol (A) and an alkoxysilane partial condensate (B) to a ring-opening esterification reaction. A composition of the silane modified polyamide-imide resin is obtained. A method for producing the silane modified polyamide-imide resin is provided.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

03.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3387882

[Date of registration]

10.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(12) 公 期 特 許 公

概(A)

(11)特許出廣公開番号

特期2001-240670 P2001-240670A)

FI デーコード(参考) C08G 73/10 4 J 0 3 2 59/20 4 J 0 3 1 59/45 4 J 0 3 5 77/455 4 J 0 3 8 81/00 4 J 0 3 8
--

(22) HIME (21) 出版等3 平成12年3月1日(2000.3.1) **特載2000-55552(P2000-55552)** (74)代理人 (72) 発明者 (72) 発明者 (71)出題人 000168414 合田 秀樹 英野 杏二 **养殖士 三枝类二** 大阪府大阪市城東区今福南3丁目4番33号 大阪府大阪市城東区今福南3丁目4番33号 大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号 院川化学工業株式会社 **烷川化学工業株式会社研究所内** 党川化学工業株式会社研究所内 (外8名) 配件頁に統へ

(54) 【発用の名集】 シラン変性ポリアミドイミド樹脂、その樹脂組成物及びその製造方法

# (57) 【斑疹】

性や伸張性を維持ししかも機械的強度や耐熱性が一層向 樹脂、その樹脂組成物及びその製造方法を提供するこ 上した硬化物を収得しらるシラン疫性ポリアミドイミド 【瞑題】ポリアミドイミド樹脂の本来の性能である柔妙

リアミドイミド樹脂、その樹脂組成物及びその製造方 基含有アルコキシシラン部分縮合物(2)とを、開環エ 脱アルコール反応によって得られるグリシジルエーテル ドール(A)とアルコキシシラン部分額合物(B)との 子末婚に有するポリアミドイミド樹脂(1)と、グリシ ステル化反応させてなることを特徴とするシラン変性は 【解決手段】カルボキシル甚及び/又は酸無水物基を分

基含有アルコキシシラン部分縮合物(2)とを、開環エ 子末端に有するポリアミドイミド樹脂(1)と、グリシ ステル化反応させてなることを特徴とするシラン変性ポ 説アルコール反応によって得られるグリシジルエーテル バール(A) とアルコキシッラン部分語合物(B) との 【醋求項1】カルボキシル基及び/又は酸無水物甚を分

バドイツド樹脂組成物。 ミド樹脂を含有することを特徴とするシラン変性ポリア 【請求項2】 請求項1に記載のシラン変性ポリアミドイ

門鉄の樹脂組成物。 が、組成物の固形分中50重量%以上である藺求項2に

れらの材料から得られる皮膜の場合は、シリカが当該皮

ミック酸溶液中でアルコキシシランを重縮合させてなる

ハイブリッド材料が提案されている。しかしながら、 5号公報、特開昭63-99236公報等には、ポリア

**| 膜中に十分には分散しておらず、そのため皮膜が白化す** 

は大幅に低下し、柔軟性が損なわれる等の問題がある。 る傾向がある。また、シリカを分散させる結果、伸張率

[0006]

ミドイミド樹脂の製造方法。 基含有アルコキシシラン部分縮合物 (2) とを、開環エ 脱アルコール反応によって得られるグリシジルエーテル ステル化反応させることを特徴とするシラン変性ポリア ドール(A)とアルコキシシラン部分結合物(B)との 子末端に有するポリアミドイミド樹脂(1)と、グリシ

請求項4に記載の製造方法。 **グリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物** (2) との開環エステル化反応を、溶剤の存在下に行う

に記載の製造方法。 グリシジルエーデル基合有アルコキシシラン部分縮合物 (2) との反応温度が、室温~150℃である辯求項4 「耐水項6】上記ポリアミドイミド樹脂(1)と、上記

【発明の詳細な説明】

ポリアミドイミド樹脂、その樹脂組成物及びその製造方 【発明の属する技術分野】本発明は、新規なシラン変性

法に関する。 [0002]

合体の中でも、特に柔軟性に富み、伸張率が高い。 性材料や絶縁性材料として、成形物、フィルム、コーテ の中で、ポリアニドイニド樹脂皮膜は、ポリイニド米重 **イング剤等の各種形態で幅広く用いられている。これら** 性や電気的性質が優れ、しかも柔軟性があるため、耐素 【0003】一般に、ポリアミドイミド樹脂は、芳香筋 【従来の技術】従来より、ポリイミド系重合体は、耐素

大するにつれ、柔軟性や伸張率が増し、耐熱性等が向上 四を下げると、弾性率は向上するが、柔軟性、伸張率 するため取扱作業性が劣る傾向がある。また、当該分子 するが、一方では溶剤への溶解性が低下したり高粘度化 **始熟住のいずれの柱能も低下する傾向にある。** して合成される。 ポリアミドイミド樹脂は、分子量が均 カルボン酸とジアミンを、原料とし、これらを縮合反応 トリカルボン酸とジイソシアネートを、又は芳香族トリ

【0004】このようなポリアミドイミド樹脂等を含

8

特開2001-240670

特開昭63-99234号公報、特開昭63-9923 低下し、得られる皮膜は脆くなってしまう。 向上するものの十分ではなく、却って柔軟性や伸張率が 添加されるが、これら組成物では耐熱性、弾性率が若干 熟性と機械的強度を付与する目的で、充填材等が適宜に め、一般的にポリイミド系重合体に対して一層優れた面 【0005】また、特開昭62-283153号公報

【請求項3】シラン変性ポリアミドイミド樹脂の含有型

【簡求項4】カルボキシル基及び/又は酸無水物基を分

【錯状展 5】 上記ポリアミドイミド極脂(1)と、上記

を収得しうるシラン変性ポリアミドイミド樹脂、その樹

維持ししかも機械的強度や耐熱性が一層向上した硬化物 アミドイミド樹脂の本来の性能である柔軟性や伸張性を

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリ

脂組成物及びその製造方法を提供することにある。

き本発明を完成するに至った。 する性能を同時に隣足できることを見出し、これに基づ D機械的強度や耐熱性と、O柔軟性や高伸張率との相反 **応させて得られるシラン変性ポリアミドイミド樹脂が、** 解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、特定のポリアミド 【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を 、ミド樹脂と特定のアルコキシシラン部分縮合物とを反

リシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物 縮合物(B)との脱アルコール反応によって得られるク は酸無水物基を分子末端に有するポリアミドイミド樹脂 (1) と、グリシドール (A) とアルコキシシラン部分 【0008】即ち、本発明は、カルボキシル基及び/又

リアミドイミド樹脂組成物にも係る。 ドイミド樹脂を含有することを特徴とするシラン変性ポ とするシラン変性ポリアミドイミド樹脂に係る。 (2) とを、開環エステル化反応させてなることを特徴 【0009】また、本発明は、上記シラン変性ポリアミ

るシラン変性ポリアミドイミド樹脂の製造方法にも係 リシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物 縮合物(B)との脱アルコール反応によって得られるク は酸無水物甚を分子末端に有するポリアミドイミド樹脂 (2) とを、開環エステル化反応させることを特徴とす と、グリシドール(A) とアルコキシシラン部分 【0010】更に、本発明は、カルポキシル甚及び/又

ミドイミド樹脂(1)は、分子中にアミド結合とイミド 【発明の実施の形態】本発明において使用されるポリア

€

結合を有する樹脂であって、その分子未増にカルボキシル基及び/又は酸無水物基が存在するように開製されたものである。

【0012】当該ポリアミドイミド樹脂(1)は、トリカルボン酸類とジインシアネート類を結合反応するか、又はトリカルボン酸類とジアミン類を反応させて先ずイヌドロカルボン酸類とジアミン類を反応させてたずイスドロボング・クシアネート類を反応させてアミドですることにより、今成されるようになって、メニア・アンドルディンであれる。

【0014】ポリアミドイミド樹脂(1)を合成する原の上配原料成分の反応割合は、実質的にカルボキシル基及び/又は酸無水物基が分子未婚に残存する割合であれば特に限定されない。ジイソシアネート類が空気中や溶剤中の水分によって失活することを考慮して、カルボキシル基及び/又は酸無水物基のモル数に対するイソシアネート基のモル数、又はカルボキシル基及び/又は酸無水物基のモル数で対するアミノ基のモル数が0.85以上であつて1.05を超えない範囲とすることが好ましい。

【0015】ポリアミドイミド樹脂(1)の分子風は、GPC期定によるスチレン換算値で、重量平均分子風は、して5000以上10000未満が好ましい。5000未満であれば皮膜の伸張率が低くなって、柔軟性が低下し、10000を超えると高粘度で取り扱い作業性が低下する傾向にある。

【0016】本発明で用いるポリアミドイミド樹脂(1)を得るに際しては、前記のトリカルボン酸類に、ジカルボン酸類やテトラカルボン酸類を併用しても差し支えなく、これらの併用する酸類の使用費は、トリカルボン酸類の10モル%以下とするのが良い。

【0017】トリカルボン酸類と併用可能なジカルボン酸類としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、ヒメリン酸、ドデカン二酸、ドラカン二酸、ドラカン二酸、ドラカン二酸、ドラカン二酸、ドラカン二酸、ドラカン二酸、ドラカン二酸、ドラカルボン酸、ブフェニルメタンー4、4、一当カルボン酸、これらの酸無水物等の脂肪をジカルボン酸(カルボン酸)にれらの酸無水物等の脂肪をジカルボン酸(カルボン酸)にれらの酸無水物等の芳香族ジカルボン酸(カルボン酸)にれらの酸無水物等の芳香族ジカルボン酸類が関汞できる。また、トリカルボン酸類と併用可能なデトラカルボン酸類としては、ジフェニルエーテルー3、3、4、4、4、一テトラカルボン酸、ブタンー1、

2、3、4ーテトラカルボン酸、ペンゼンー1、2、4、5ーテトラカルボン酸、ピフェニルー3、3'、4、4'ーテトラカルボン酸、ピフェニルー1、2、4、4'ーテトラカルボン酸、ナフタレンー1、2、4、5ーテトラカルボン酸、これらの酸無水物等が倒示でする。

【0018】また、本発明で使用されるグリシジルエーテル基合有アルコキシシラン部分総合物(2)は、グリシドール(A)とアルコキシシラン部分総合物(B)とシRール(A)とアルコキシシラン部分総合物(B)との限アルコール反応によって得られるものである。

【0019】上記アルコキシシラン部分縮合物(B)と しては、一般式

 $R_{n}^{1}Si$  (OR2)  $\leftarrow$ n (1)

(式中、mは0又は1の整数を示し、R1は炭素数8以下のアルキル甚又はアリール基、R1は炭素数4以下の低級アルキル甚を示す。)で数される加水分解性アルコキシシランモノマーを、徴又はアルカリと水との存在下で加水分解し、部分的に縮合させて得られるものが用いられる。

【0020】上記加水分解性アルコキシシランモノマーとしては、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラインエトキシシラン、テトラインプロポキシシラン、テトラインプロポキシシランなのテトラアルコキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリプトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、nープロピルトリメトキシシラン、nープロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエトキシンラン、イソプロピルトリエトキシンラン、グ・フィンプロピルトリエトキシンラン、イソプロピルトリエトキシンラン、グ・フィンプロピルトリエトキシンラン、グ・フィンプロピルトリエトキシンランののトリアルコキシンシンの表が必然できる。

【0021】上記加水分解性アルコキシッランモノマーは、適宜選択された一種を又は二種以上を混合して、使用し、加水分解、部分縮合してアルコキシッラン部分額合物(B)を得る。加水分解性アルコキシッランモノマーとして、二種以上を混合使用してアルコキシッラン部分額合物(B)を得る場合には、グリシドール(A)との反応性が高いことを考慮して、使用アルコキシッランモノマー全国中でのテトラメトキシッランの使用割合を60モル%以上とするのが好ましく、更に硬化膜の弾性等がより高くなることを考慮すればテトラメトキシッランの使用割合を80モル%以上とするのが好まして、サリッドール(B)を

【0022】従って、アルコキシシラン部分縮合物(B)が二種類以上の該部分縮合物の混合物の混合物の場合には、上記と同様の理由により、原料アルコキシシランモノマーとしてテトラメトキシシランを好ましくは60モル%以上、より好ましくは80モル%以上用いて得られた政部分縮合物であるのが望ましい。

【0023】当該アルコキシシラン部分縮合物(B)の Siの平均個数は、2~100であることが好ましい。 Siの平均個数が2未満であると、グリシドール(A)

との脱アルコール反応の際、反応せずにアルコールと一緒に条外に流出するアルコキシシラン類の量が増えるため好ましくない。また、100を越えると、グリシドール(A)との反応性が落ち、目的とするグリシジルエーアル基含有アルコキシシラン部分縮合物(2)が得られてい。市販品等の人手容易性を考慮すれば、1分子当りのSiの平均圖数は3~20程度のものとされる。
[0024]グリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物(2)は、グリシドール(A)とアルコキシンラン部分縮合物(B)を脱アルコール反応させることにより得られる。

【0026】上記仕込み比率において、該比率が大きべなると未反応のアルコキシシラン部分総合物(B)の割合が増加し、又該比率が小さくなると、現存する未反応グリシドールによって硬化物の耐熱性が悪くなる傾向があるため、前記仕込み比率は、20/1~1、3/1とするのがより好ましい。

【0027】アルコキシシラン部分縮合物(B)とグリシドール(A)の反応は、例えば、これら各成分を仕込み、加熱して生成するアルコールを留去しながら脱アルコール反応を行なう。反応過度は50~150℃程度、好ましくは70~110℃であり、全反応時間は1~15時間程度である。尚、脱アルコール反応を110℃を超える温度で行うと、反応系中でアルコキシシランの総合に伴って、反応生成物の分子最が上がりすぎ、高粘度化やゲル化する傾向がある。このような場合には、脱アルコール反応を反応途中で、停止させる等の方法により高粘度化、ゲル化を防止できる。

【0028】また、上記のアルコキシッラン部分総合核(B) とグリシドール(A)の脱アルコール反応に際しては、反応促進のために従来公知の触媒の内、オキッラン膜を開環しないものを使用することができる。 数触線としては、 例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、レビジュウム、 セッウム、マグネシウム、カルシュウム、バリウム、ストロンチウム、 重鉛、アルミニウム、アリウム、ストロンチウム、 の、アンチモン、 は、アリウム、ストロンチウム、 の、の、アンチモン、 は、 ないりかる、 の、の、アンチモン、 は、 ないりかる、 の、の、アンチモン、 は、 ないりかる、 の、 の、の、アンチモン、 は、 ないりかる。 の、 の、の、アンガン等のの の、 の、でいらのの数化物、有機数域、ハロゲン化物、

反応せずにアルコールとー アルコキシド等が挙げられる。これらのなかでも、特 シンラン類の重が増えるた に、有機館、有機館の好ましく、具体的には、ジブチ りを越えると、グリシドー ル路ジラウレート、オクチル酸館等が有効である。 目的とするグリシジルエー [0029]また、上記反応は箝剤中で行うこともでき 部分縮合物(2)が得られ る。溶剤としては、アルコキシシラン縮合物とグリシド 生を考慮すれば、1分子当 ールを溶解する有機溶剤であれば特に飼履はない。この り程度のものとされる。 ような有機溶剤としては、例えば、Nーメチルピロリド

[0030] こうして得られたグリシジルエーテル基合有アルコキシシラン部分縮合物(2)は、前記の通り、(1分子当たりのSIの平均個数)/(1分子当たりのグリシジルエーテル基の平均個数)の値が、1/1~20/1程度の範囲内であるのが好ましい。この値が1/1未満であると設アルコール反応時間が長くなる傾向があり、又この値が20/1を越えると酸部分縮合物

シレン等の非プロトン性極性溶媒を用いるのが好まし

ン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、キ

(2)中のグリシジルエーテル基の割合が少なくなり、シラン変性ポリアミドイミド樹脂から得られる硬化皮膜が白滷し易くなるので、いずれも好ましくない。また、当該部分額合物(2)は、分子中に平均1個以上のグリシジルエーテル基を有することが必要とされる。

込み比率で、アルコキシシラン部分縮合物(B)とグリ

シドール (A) を脱アルコール反応させることが好まし

【0031】尚、グリシジルエーテル基含有アルコキシッラン部分総合物(2)を構成するすべての分子がグリシジルエーテル基を含有している必要はなく、当該部分総合物(2)全体として、上記割合となるグリシジルエーテル基を含有していれば良い。即ち、当該部分組合物(2)は、当該分子中に平均1個以上のグリシジルエーテル基を有するとの条件を調足する限り、未反応のアルコキシシラン部分結合物(B)を上限20重量%程度まで含んでいてもよい。

【0032】本発明の目的物であるシラン変性ポリアミドイミド樹脂(1)と前記ポリアミドイミド樹脂(1)と前記アルコキシシラン部分縮合物(2)とを、反応させて得られる。この反応は、主に、設ポリアミドイミド樹脂(1)のカルボキシル基及び/又は酸無水物基と数アルコキシシラン部分縮合物(2)のグリシジルエーテル基との間で生じる、オキシラン環の開棄エステル化反応である。ここで、アルコキシシラン部分縮合物(2)のアルコキシ甚自体は、反応系内に存在し得る水分等によって消費されることも考えられるが、通常は開環エステル化反応には関与しないため、シラン変性ポリアミドイミド樹脂中に60%以上現存することになる。当該現存割合は、好ましくは80%以上である。

【0033】上記シラン変色ポリアミドイミド機脂の製造は、例えば、前記ポリアミドイミド機脂(1)と前記アルコキシシラン部分縮合物(2)を仕込み、加熱して開棄エステル化反応することにより、行われる。反応過度は40~130℃程度、好ましくは70~110℃である。反応過度が40℃未満であると反応時間が長くな

ම

時間は、通常1~7時間程度である。 ル部位同士の組合反応が進行するため、いずれも好まし り、又130℃を越えると刷反応であるアルコキシシリ くない。 反応温度が40~130 C程度の場合の全反応

全体の30重型%以下の範囲で使用しても構わない。 出しなな範囲で、キシレン、トルエン等の贫溶媒を溶媒 脂(1)と前記アルコキシシラン部分結合物(2)を析 きる。また、これらの良溶媒に前記ポリアミドイミド核 有機溶剤としては、例えば、N-メチルピロリドン、ジ 溶解する有機溶剤であれば特に制限はない。このような 脂(1)とアルコキシシラン部分縮合物(2)をともに メチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド母が使用で 【0034】また、当飯反応は、溶剤の存在下で行うこ が好ましい。当該落剤としては、ポリアミドイミド後

反応の前に加える。 脂(1)と前配アルコキシシラン部分結合物(2)との た落剤をそのまま使用する。 ②前記ポリアミドイミド核 る時に加えた溶剤をそのまま使用する。 ②グリシドール アミンとから前記ポリアミドイミド樹脂(1)を合成す 少なへとも1つを選択採用すればよい。 ロトリカルボン は、特に限定されず、次の3つの溶剤添加使用方法から **敷とジイソシアネートとから、又はトリカルボン数とジ** アルコキシシラン部分組合物(2)を合成する時に加え (A) とアルコキシシラン部分縮合物 (B) とから前部 【0035】反応系内へ上記溶剤を添加使用する方法

、フェニルボロン塩等を挙げることができる。触媒は、ボ リアミドイミド被脂 (1) 100 重血部に対し、0.1 スホニウム・テトラフェニルボレート、2ーエチルー4 ~5 重量部程度の割合で使用するのが好ましい。 メチルモルホリン・テトラフェニルボレート等のテトラ ーメチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-ルホスフィン等の有機ホスフィン類;テトラフェニルホ リフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニ リプチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ト 2-ヘプタデシルイミダンール母のイミダンール数:ト ミダゾール、2ーフェニルー4ーメチルイミダゾール、 級アミン類:2ーメチルイミダゾール、2ーフェニルイ ル、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の三 応を促進するための触媒を添加することができる。例え 前配アルコキシシラン部分縮合物(2)の反応には、反 【0036】また、前記ポリアミドイミド樹脂(1)と 7、トリエチレンジアミン、ペンジルジメチルアミ トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノー 1,8-ジアザービシクロ[5,4,0]ウンデセン

コキシ基は、溶剤の蒸発や加熱処理により、又は水分 ミド樹脂を収得できる。当該シラン変性ポリアミドイミ ド樹脂は、その分子中にアルコキシシラン部分組合物 (2) に由来するアルコキシ甚を有している。このアル 【0037】かくして本発明のシラン疫在ポリアミドイ (楹気)との反応により、ゾルーゲル反応や脱アルコー

> かる硬化物は、ゲル化した微細なシリカ部位(シロキサ ル糖合反応して、相互に結合した硬化物を形成する。か ン結合の高次網目構造)を有するものである。

コキシシラン部分縮合物 (2) 等を、適宜配合しても良 部分縮合物(B)、前記グリシジルエーテル基合有アル 来公知のポリアミドイミド樹脂、前記アルコキシシラン 組成物は、当該シラン変性ポリアミドイミド樹脂を含有 は、本発明の目的を逸脱しない範囲で、所望により、従 することを特徴とするものである。当該樹脂組成物に 【0038】本発明のシラン変性ポリアミドイミド樹脂

数良溶媒に、キシレン、トルエン等の食溶媒を併用する 用いる良溶媒や、エステル系、ケトン系、アルコール の媒体としては、例えば、前記の開環エステル化反応に ~40重量程度の液状であるのが適当である。また、 [0039] 上記樹脂組成物は、通常、固形分濃度10 フェノール系等の極性溶剤を使用できる。また、当

が、通常、組成物の固形分中50重量%以上であること 性ポリアミドイミド樹脂の含有量は、特に限定されない 【0040】また、本発明樹脂組成物におけるシラン変

なわない範囲で、必要に応じて、充填剤、離型剤、表面 処理剤、難燃剤、粘度調節剤、可塑剤、抗菌剤、防黴 【0041】本発明樹脂組成物には、本発明の効果を損 ノグ削等を適宜に配合することができる。 レベリング剤、消泡剤、着色剤、安定剤、カップリ

材に独工した後、加熱乾燥することにより、所留の硬化 い柔軟性(伸張率)を得るためには、通常30重畳%以 シリカ部位の割合は、特に限定されないが、硬化物の高 起因して、高弾性を発揮する。尚、硬化物中に存在する を有している。そのため、当該硬化物は、シリカ部位に 物が形成できる。当散硬化物は、シラン変性ポリアミド 下とするのが好ましい。 イミド樹脂のアルコキシシリル基から形成されるシリカ 組成物を、コーティング、含浸等の各種方法で、各種基 (Si〇1) 部位、即ちシロキサン結合の高次網目構造 【0042】本発明のシラン変性ポリアミドイミド樹脂

材、IC封止材、耐熱強料、プリント配線基板、耐熱接 着剤等の種々の用途に使用できる。 及び当該樹脂組成物は、耐熱繊維、フィルム等の成形 【0043】本発明のシラン変性ポリアミドイミド樹脂

本発明をより一層具体的に説明する。尚、各例中、%は 【実施例】以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて、

【0045】製造例1(ポリアミドイミド樹脂(1)の

**ルプロリドン1160g、キシレン290g、熊米トリ** 攪拌機、冷却管、温度計を備えた反応装置に、N-メチ

> よるスチレン換算値) は12000であった。 ポリアミドイミド樹脂の重量平均分子型(GPC測定に 5%のポリアミドイミド樹脂溶液 (1A) を得た。当版 反応を継続した。その後、冷却し、N-メチルピロリト 間かけて135℃まで温度を上昇させた後、3.5時間 **℃で2時間反応させた。ついて、窒素気流を止め、1時** ジイソシアネート425.0gを入れ、窒素気流下90 メリット酸345.8gと4,4' ージフェニルメタン ン/キシレン=4/1 (**鼠**量比) で希釈し、不揮発分 2

【0046】製造剣2(ポリアニドイニド歯脂(1)の

値) は30000であった。 樹脂の重量平均分子畳(GPC測定によるスチレン換算 イミド樹脂溶液(1 B)を得た。当該ポリアミドイミド ℃まで温度を上昇させた後、15時間反応を継続した。 させた。ついて、窒素気流を止め、1時間かけて135 5.8gと4,4'ージフェニルメタンジイソシアネー 製造例1と同様の反応装置に、Nーメチルピロリドン1 その後、殆掛し、N-メチルピロリドン/キシレン= 4 ト437.3gを入れ、窒素気流下90℃で2時間反応 175g、キシレン294g、無水トリメリット酸34 ✓1 (重量比)で希釈し、不揮発分2.5%のポリアミド

コキシシラン部分縮合物(2)の製造) 【0047】製造例3(グリシジルエーテル基合有アル

ラスコを室温まで冷却し、929、81gのグリシジル タノールを滅圧によって除去した。この間、滅圧によっ 中、メタノールを反応系内から分水器を使って留去し、 製造例1と同様の反応装置に、グリシドール(日本油刷 エーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物(2A) て約21.0gのメタノールが除去された。その後、 ンを繋いて、13 kPaで約15分間、系内に残存する> 冷却後、窒素吹き込み栓と分水器を取り去り、滅圧ライ 冷却開始までに要した時間は6時間であった。50℃に その豊が、約90gに達した時点で、冷却した。昇温後 ト1.00gを加え、脱メタノール反応させた。反応 ら、90℃に昇過後、触棋としてジプチル傷ジラウレー 4) 799. 81gを仕込み、窒素気流下、攪拌しなか 製、商品名「メチルシリケート51」、Siの平均個器 及びテトラメトキシシラン部分縮合物(多摩化学(株) (株) 製、商品名「エピオールOH」) 250.00g

分縮合物のメトキシ基の当団) / (グリシドールの水路 ル基の平均個数)は2である。 平均個数)/(生成物1分子当たりのグリシジルエーテ 甚の当伍)の比率は5、(生成物1分子当たりのSiの 【0048】尚、仕込み時の(テトラメトキシシラン曲

**ロキツツラソ部分結合物(2)の製造)** 【0049】製造例4(グリシジルエーテル基含有アル

製造例1と同様の反応装置に、グリシドール(日本油脂 (株) 製、商品名「エピオールOH」) 178.74g

> gのグリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分権 た。その後、フラスコを室温まで冷却し、989.37 間、減圧によって約8.0gのメタノールが除去され に残存するメタノールを減圧によって除去した。この り、減圧ラインを繋いて、13kPaで約15分間、系内 た。昇温後冷却開始までに要した時間は6時間であっ 留去し、その量が、約75gに達した時点で、冷却し た。反応中、メタノールを反応系内から分水器を使って ート1.00gを加え、同温度で脱メタノール反応させ がら、90℃に昇温後、触媒としてジプチル傷ジラウレ 10)892.63gを仕込み、窒素気流下、攪拌しな 製、商品名「メチルシリケート56」、Siの平均個数 及びテトラメトキシシラン部分縮合物(多摩化学(株) 50℃に冷却後、窒素吹き込み栓と分水器を取り去

ル基の平均個数) は3.4である。 平均個数)/(生成物1分子当たりのグリシジルエーテ 基の当畳)の比率は7、(生成物1分子当たりのSiの 分縮合物のメトキシ甚の当量) /(グリシドールの水酸 【0050】尚、仕込み時の(テトラメトキシシラン部 合物 (2B) を得た。

【0051】実施例1(シラン変性ポリアミドイミド梅

ミド樹脂溶液を得た。 反応させた。Nーメチルピロリドン8.26gを加え リシジルエーテル基合有アルコキシシラン部分縮合物 ドイミド樹脂溶液(1A)200gと製造例3で得たタ 製造例1と同様の反応装置に、製造例1で得たポリアミ て、冷却し、不揮発分25%のシラン変性ポリアミドイ (2A) 5. 17gを仕込み、95℃に昇温後、4時間

【0052】実施例2~5

実施例1と同様に反応させ、それぞれ不揮発分25%の 使用量のいずれかを表 1 に示すように変更した以外は、 グリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物 実施例1において、ポリアミドイミド樹脂溶液(1)と シラン変性ポリアミドイミド樹脂溶液を得た。 [0053] (2)の種類及び使用量、及びNーメチルピロリドンの

N-150 DF	含有733年995)	グリジーコーカ基	脂苺袋	本 9757 (31/ 樹	岩瀬
	2 B	2 A	1 B	1 A	9
£ 26		5. 17		200	1
9. 81	8. IS		7	200	2
1, 62	1.64		<b>200</b>		3
3. 27	2 05		200		4
£ 37	17 17			200	9

【0054】 共校包1

そのまま比較用樹脂溶液とした。 製造例 1 で得たポリアミドイミド樹脂溶液(1 A)

[0055] 比較密2

0 8 にテトラメトキシシラン部分結合物 (多摩化学 製造例1で得たボリアミドイミド樹脂溶液(1A)20

€

(株) 観、商品名「メチルシリケート56」)を5 1 展想合した溶液を、比較用樹脂溶液とした。 【0056】比数定3

そのまま比較用樹脂溶液とした。 製造例2で得たポリアミドイミド樹脂溶液(1 B 【0057】 比較図4

0gにテトラメトキシシラン部分結合物(多摩化 製造例2で得たポリアミドイミド樹脂溶液(1 B (株)製、商品名「メチルシリケート56」)を

最形質性率及び最大伸張率を調べた。 リアミドイミド樹脂について、引っ張り試験を行 7 8 混合した溶液を、比較用樹脂溶液とした。 【0058】次に、各実施例及び比較例で得られ

【0059】硬化フィルムの形成

入れ、80℃で30分、150℃で30分、25 30分、段階的に乾燥、硬化させた後、窒温まで 変性ポリアミドイミド樹脂溶液を、ガラス板上に 実施例1~5及び比較例1~4で得たシラン変性 つ、廢分 レイ リム を称れ。 ケーター (ウエット100μm) でコートし、乾

のクラックが入り、下記試験には使用できなかっ **濁しているうえ飽いため、ガラス板から剥がす際** 【006:1】引っ張り試験 【0060】比較例2及び4から得られた硬化膜

名「UCT-500」)を用いて、25℃の雰囲 3回の測定の平均値を表2に示す。 断するまでのフィルム伸び(设大伸張率)を測定 を、テンシロン試験機(オリエンテック(株)製 上記で得られた硬化フィルム(フィルム幅15m 20mm/分の引っ張り速度で延伸し、線形弾性

[0062]

硬化74% の健康 比較例1 実施例1	数 2 数形弹性单 (Lgf/an <sup>4</sup> ) 2 9 5 3 0 7	股大排 (%) 18 17
安進例 1	0	20
実施例2	2	17
実施例 5	00	22
比較例3	7	2 4
英語例3	မ	2 2
実施例 4	4	2 2

,	した。	頭の母:	気下に	、商品	m)			Av.	四四	4	230	燥器に	アプリ	汉は無		<u>ئ</u>	た各ポ		2. 4	₩	) 20			, W		5.
					弾性率も実現できる。	11	しているという顕著な効果を奏する。また、当故シラン	と、②柔軟性や高伸張率との相反する性能を同時に満足	「光光の効果」本光光のソフノ気電子フィックニッを 脂及びその樹脂組成物によれば、①機械的強度や耐熱性	[0066]	<b>X</b>	2.04	1.64 比較到3 0	(A) 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	73 シリカ名有 3分資名 273 シリ 車 (%) ドイド 数据 車 (	<b>*</b> 3	【费3】	[0065]	りである。	中に含まれるシリカ含有皿(重量%)は、表3に示す通		置を仕込み比	【0064】また、上記で得られた硬化フィルムのシリ	ů.	ことにより、ポリアミドイミドフィルムの伸張率を維持	【0063】 安2から明らかなように、シラン変性する

ソロントページの続き	-		
(51) Int. Cl. 7	母別記母	ਾ ਜ	〒-73-ド(参考)
COSL 79/08	-	COSL 79/08	C 4J040
// C0 9 D 179/08		C 0 9 D 179/08	C 4J043
C 0 9 J 179/08		C 0 9 J 179/08	В

Fターム(参考) 4J002 CM041 CP171 FD010 FD020 4J043 PA09 PA15 PB14 PB15 QB32 4J040 EH031 GA07 GA29 LA06 4J038 DJ051 GA06 GA15 LA02 4J036 AK17 DB17 FB14 HA12 HA13 4J035 AA03 AB03 AB06 BA15 CA04U 4J031 AA57 AA59 AB04 AC03 AD01 NAII NAI4 NA21 PB09 FB02 FB03 LB01 LB02 LB20 AF26 QB58 RA04 RA05 TA12 TA13 LAOS LAOS NAIS QAOI JA01 JA06 JA07 JA08 CA041 CA11M CA111 EB03 AEOS AFIO AFI2 AFI3 AFI5 GH01 GJ01 GK00 GQ05 HA05 FD090. FD130 FD180 FD200 UA012 UA122 UA262 VA012